

歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図

著者	利根川 孝, 岡本 清美, 鍋木 誠
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	33
号	3
ページ	19-23
発行年	2000-07
URL	http://hdl.handle.net/10097/00124301

歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図

神戸大理, 東工大院理工,^A 神戸大国際文化^B

利根川 孝, 岡本 清美^A 鍋木 誠^B

最近, 石井等 [1] によって, 三量体 $S=1/2$ スピン鎖系 $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ の磁気的性質に対する実験的研究がなされた. 彼等は帯磁率の温度依存性, 及び, 十分低温での磁化曲線を測定し, この系の基底状態が非磁性状態であり, 基底状態と磁気的な第一励起状態との間に有限な大きさのエネルギーギャップが存在することを示した. 更に, 彼等の磁化曲線に対する測定結果は, $1/3$ -プラトー (飽和磁化の $1/3$ の位置に現れるプラトー) の存在を示唆している.

上記の系 $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ においては, 大きさ $S=1/2$ のスピンをもつ Cu^{2+} 三量体 ($\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ 分子) が積み重なって一次元鎖を作っており, 各鎖は大きな分子 $\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ によって十分に離されている. 系の結晶構造を解析することにより, 石井等 [1] はこの一次元鎖の磁気的性質を記述するモデルとして, 次のハミルトニアンを提案した (図 1 参照):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J_1 \sum_{\ell=1}^{N/3} (\vec{S}_{3\ell-1} \cdot \vec{S}_{3\ell} + \vec{S}_{3\ell} \cdot \vec{S}_{3\ell+1}) + J_2 \sum_{\ell=1}^{N/3} \vec{S}_{3\ell+1} \cdot \vec{S}_{3\ell+2} \\ & + J_3 \sum_{\ell=1}^{N/3} (\vec{S}_{3\ell-2} \cdot \vec{S}_{3\ell} + \vec{S}_{3\ell} \cdot \vec{S}_{3\ell+2}). \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, \vec{S}_ℓ は ℓ 番目の格子点を占める Cu^{2+} イオンに対する $S=1/2$ スピン演算子である. 三種類の交換相互作用定数 J_1, J_2, J_3 は $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ においてすべて正 (反強磁性的) であり, J_1 は J_2, J_3 に比べて大きい値をとると予想されている [1]. このようにして, 三個のスピン $\vec{S}_{3\ell-1}, \vec{S}_{3\ell}, \vec{S}_{3\ell+1}$ が三量体を形成し, 従って J_1 は三量体内交換相互作用定数, J_2, J_3 は三量体間交換相互作用定数である. 以下の議論では, ハミルトニアン \mathcal{H} に対して周期的境界条件 ($\vec{S}_{N+1} \equiv \vec{S}_1, \vec{S}_{N+2} \equiv \vec{S}_2$) を仮定し, 全スピン数 N は 6 の倍数であるとする. 図 1 に示されている \mathcal{H} に対する模式図を参照して, 我々は \mathcal{H} で記述される系を ‘歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖’ と呼ぶ [2].

本稿の目的は, 我々がここ一年程の間に行ってきた, 歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図に対する研究結果 [2, 3] を概説することにある. これらの研究で我々は, J_1, J_2, J_3 に関する一般的な場合: $J_1 \geq J_3 \geq 0, J_2 \geq 0$ を取り扱った. ハミルトニアン \mathcal{H} は J_1 と J_3 の入れ換えに関して対称であり, 従って, $J_3 \geq J_1 \geq 0$ の場合の結果は $J_1 \geq J_3 \geq 0$ の場合の結果から容易に導くことが出来る.

Lieb-Mattis [4] の定理を用いて容易に示すことが出来るように, $J_2=0$ の場合の基底状態は, 全スピンの大きさ S_{tot} が $S_{\text{tot}}=N/6$ である ferrimagnetic 状態 (以下 F 状態と略す) である. この S_{tot} の大きさは, その最大値, 即ち, 強磁性状態における値 $S_{\text{tot}}=N/2$ の $1/3$ である. また, $J_3=0$ の場合には, 考えている系は交換相互作用定数が J_1, J_1, J_2 の順に周期的に並んだ三周期 $S=1/2$ 反強磁性鎖 (特に, $J_3=0$ かつ $J_1=J_2$ の場合には一様な $S=1/2$ 反強磁性鎖) になり, 従って, この場合の系の基底状態は $S_{\text{tot}}=0$ の spin fluid (SF) 状態である [5]. 以上の

二種類の特別な場合に加えて, $J_1 = J_3$ の場合の基底状態が高野等 [6] によって調べられている. 彼等によると, この場合の基底状態は, $0 \leq J_2/J_1 < 0.909$ の時 F 状態, $0.909 < J_2/J_1 < 2$ の時 tetramer-dimer (TD) 状態, $2 < J_2/J_1$ の時 dimer-monomer (DM) 状態である. ここで, TD 状態とは, 連続した四つのスピン $\vec{S}_{6\ell-6}, \vec{S}_{6\ell-5}, \vec{S}_{6\ell-4}, \vec{S}_{6\ell-3}$ [又は, $\vec{S}_{6\ell-3}, \vec{S}_{6\ell-2}, \vec{S}_{6\ell-1}, \vec{S}_{6\ell}$] (ここで, $\ell = 1, 2, \dots, N/6$) が singlet tetramer を組み, 残りの連続した二つのスピン $\vec{S}_{6\ell-2}, \vec{S}_{6\ell-1}$ [$\vec{S}_{6\ell+1}, \vec{S}_{6\ell+2}$] が singlet dimer を組んでいる状態である. このようにして, TD 状態は二重に縮退した状態である. 一方, DM 状態においては, 連続した二つのスピン $\vec{S}_{3\ell-2}, \vec{S}_{3\ell-1}$ ($\ell = 1, 2, \dots, N/3$) が singlet dimer を組み, 残りのスピン $\vec{S}_{3\ell}$ は自由な状態にある. 従って, DM 状態は $2^{N/3}$ 重に縮退した状態である. TD 状態及び DM 状態を表すスピン関数の具体的な形は参考文献 [3] の Appendix に与えられている. また, それらに対する模式図については, 参考文献 [6] の図 1 を参照されたい.

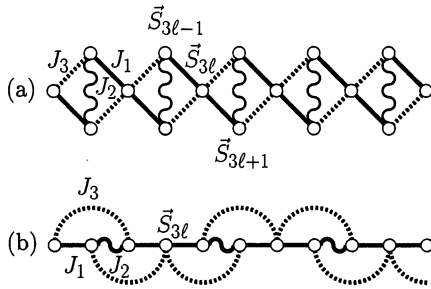


図 1. 式 (1) で与えられるハミルトニアン \mathcal{H} に対する模式図. (a): ダイヤモンド格子型表示, (b): 一次元格子格子型表示. 白丸は $S=1/2$ スピンを表し, また, 実線, 波線, 点線は, それぞれ, J_1, J_2, J_3 相互作用を表す.

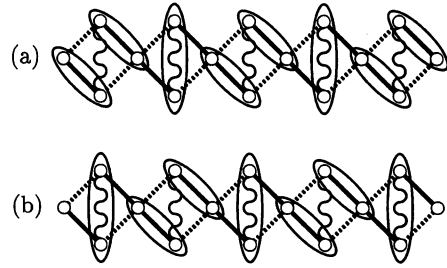


図 2. 二重に縮退した dimerized (D) 状態の模式図. 楕円で囲まれた二つの $S=1/2$ スピンが singlet dimer を組んでいる.

参考文献 [2] で我々は, ボゾン化の方法による解析に物理的な考察を加えて, J_1, J_2, J_3 の値が一般の場合の基底状態を議論し, 以下のような結果を得た. 即ち, 上記の DM 状態における tetramer は, $J_1 = J_3$ の場合に特殊な状態であり, $J_1 > J_3$ の場合には, $\vec{S}_{6\ell-6}, \vec{S}_{6\ell-5}, \vec{S}_{6\ell-4}, \vec{S}_{6\ell-3}$ [$\vec{S}_{6\ell-3}, \vec{S}_{6\ell-2}, \vec{S}_{6\ell-1}, \vec{S}_{6\ell}$] から成る tetramer は $\vec{S}_{6\ell-6}, \vec{S}_{6\ell-5}$ [$\vec{S}_{6\ell-3}, \vec{S}_{6\ell-2}$] から成る dimer と $\vec{S}_{6\ell-4}, \vec{S}_{6\ell-3}$ [$\vec{S}_{6\ell-1}, \vec{S}_{6\ell}$] から成る dimer に分解される. このようにして, TD 状態は二重に縮退した $S_{\text{tot}}=0$ の dimerized (D) 状態の特殊な場合である. これらの D 状態は, 図 2 のように模式的に表される. 一方, DM 状態も $J_1 = J_3$ の場合に特殊な状態である. $J_1 > J_3$ の場合には, DM 状態における monomer はもはや自由な状態ではなく, 隣り合った monomer はそれらの間に位置する dimer を介してお互いに相互作用している. この相互作用によって $2^{N/3}$ 重の縮退は解け, 従って, DM 状態は SF 状態の特殊な場合であることが分かる.

以上の二つのパラグラフで述べたことから, 歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図は, D 相, SF 相, 及び, 少なくとも J_2 が J_1, J_3 に比べて十分小さい時に安定な F 相

から成ることが結論される．容易に分かるように, F 相と D 相又は SF 相との間の相転移は一次相転移である．一方, 我々が参考文献 [2] で示したように, D 相と SF 相との間の相転移は, $J_1 = J_3$ の場合を除いて, Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移である．($J_1 = J_3$ の場合の TD-DM 転移は一次である．) この BKT 転移は, 一様な最近接及び第二近接相互作用をもつ $S=1/2$ 一次元反強磁性鎖で知られている, D 相と SF 相との間の BKT 転移 [7] と同等である．基底状態相が D 相である領域では, 二重に縮退した基底状態と第一励起状態との間に有限な大きさのエネルギーギャップが存在する．図 2 から分かるように, D 状態における並進対称性の周期は 6 であり, これはハミルトニアン \mathcal{H} がもつ並進対称性の周期 3 (図 1 参照) の二倍である．即ち, D 状態においては \mathcal{H} がもつ並進対称性が自発的に破れている．このことは, 押川等 [8] によって提案された, 一般の一次元量子スピン系の基底状態磁化曲線において磁化プラトーが出現するための必要条件

$$n(S - m) = \text{integer} \quad (2)$$

と矛盾しない．ここで, n はプラトー状態がもつ並進対称性の周期, S は系を構成するスピンの大きさ, m はプラトー状態における一スピン当たりの磁化の値である．今の場合 $S=1/2$, $m=0$ である故, \mathcal{H} の周期が 3 であることを考慮すると, $n=6$ が得られる．

我々は, 以下に述べる手順で, 歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図の詳細を決定した [2, 3]． N 個のスピンからなる有限系に対するハミルトニアン \mathcal{H} の, 与えられた S_{tot} の値で決められる副空間内での最低エネルギー固有値を $E^{(0)}(S_{\text{tot}}; N)$, その次に低いエネルギー固有値を $E^{(1)}(S_{\text{tot}}; N)$ で表す．我々は, ランチョス技法に基づいて開発したプログラムパッケージ KOBEPACK/S [9] を用いて, $N=6, 12, 18, 24$ の有限系に対して $E^{(0)}(S_{\text{tot}}; N)$, $E^{(1)}(S_{\text{tot}}; N)$ の計算を行った．得られた結果は, J_1, J_2, J_3 の値に依存して, $E^{(0)}(0; N)$ 又は $E^{(0)}(N/6; N)$ のみがすべての S_{tot} の値, $0, 1, \dots, N/2$, に対する $E^{(0)}(S_{\text{tot}}; N)$ の中で最低値をとること, 即ち, これらの有限系の基底状態は, $S_{\text{tot}}=0$ の状態か $S_{\text{tot}}=N/2$ の状態かのいずれかであることを示している．このことは, 基底状態相図が D 相, SF 相, F 相 から成るということとコンシステントである．

基底状態相は, $E^{(0)}(N/6; \infty) < E^{(0)}(0; \infty)$ の時 F 相であり, $E^{(0)}(N/6; \infty) > E^{(0)}(0; \infty)$ の時 D 相 又は SF 相である．従って, J_1, J_2, J_3 のうちの二つの値を与えた時の残りの一つ (以下, それを J_i と書く) に対する F 相と D 相 又は SF 相との間の相転移点 $J_{i,c}^{\text{FRI}-0}$ を次のようにして求めることが出来る．先ず, $N=12, 18, 24$ に対して, 次の式

$$E^{(0)}(N/6; N) = E^{(0)}(0; N) \quad (3)$$

を満たす J_i の値 $J_{i,c}^{\text{FRI}-0}(N)$ を計算する．次に, 得られた結果を, $1/N^2$ の二次式

$$J_{i,c}^{\text{FRI}-0}(N) = J_{i,c}^{\text{FRI}-0} + \frac{a}{N^2} + \frac{b}{N^4} \quad (4)$$

(ここで, a, b は定数) に一致させることによって $N \rightarrow \infty$ に外挿し, $J_{i,c}^{\text{FRI}-0}$ の値を求める．

D 相 と SF 相 との間の相転移点 $J_{i,c}^{D-SF}$ の計算には, レベルスペクトロスコピー法 [10] を用いる. この方法は多くの場合の BKT 転移点の決定に応用され, 成功をおさめている方法である. 最初に, N 個のスピンの有限系に対する一重項-一重項エネルギーギャップ $\Delta_{ss}(N)$, 及び, 一重項-三重項エネルギーギャップ $\Delta_{st}(N)$:

$$\Delta_{ss}(N) = E^{(1)}(0; N) - E^{(0)}(0; N), \quad (5a)$$

$$\Delta_{st}(N) = E^{(0)}(1; N) - E^{(0)}(0; N) \quad (5b)$$

を導入する. ここで, $E^{(0)}(0; N)$ は有限系の基底状態エネルギーである. 次に, $N=12, 18, 24$ に対して,

$$\Delta_{ss}(N) = \Delta_{st}(N) \quad (6)$$

を満たす J_i の値 $J_{i,c}^{D-SF}(N)$ を計算し, 最後に, $J_{i,c}^{FRI-0}$ の場合と同様な方法を用いて $N \rightarrow \infty$ への外挿を行うことにより, $J_{i,c}^{D-SF}$ を求める.

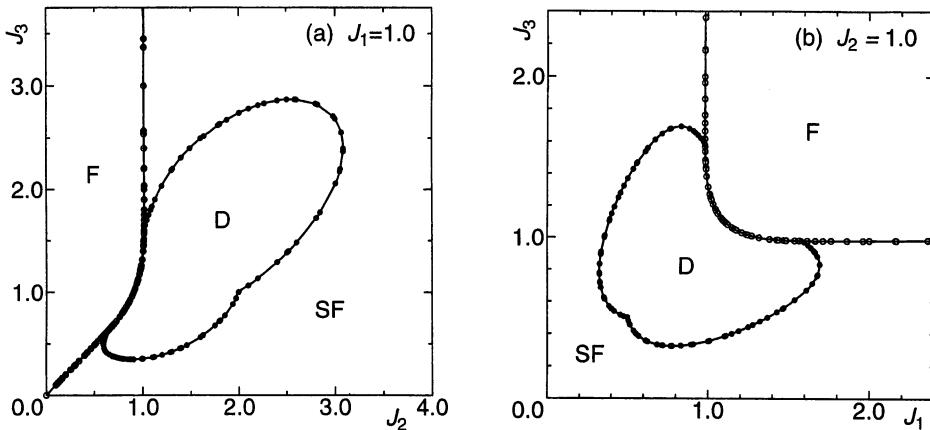


図 3. 歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態相図. (a): $J_1=1$ の時の J_3 対 J_2 平面上の相図, (b): $J_2=1$ の時の J_3 対 J_1 平面上の相図. これらの相図は, dimerized (D) 相, spin fluid (SF) 相, および, ferrimagnetic (F) 相から成る.

以上のようにして求めた $J_{i,c}^{FRI-0}$, $J_{i,c}^{D-SF}$ を交換相互作用定数平面上にプロットすることにより, 図 3 に示す基底状態相図を得た [2, 3]. 図 3(a) は $J_1=1$ の時の J_3 対 J_2 平面上の相図であり, また, 図 3(b) は $J_2=1$ の時の J_3 対 J_1 平面上の相図である. これらの相図は, $J_3 \geq J_1 \geq 0$ の場合も含めて描かれている. 図 3(a) から分かるように, $0 \leq J_2 \ll J_1$, $0 \leq J_3 \ll J_1$ の極限 (但し $J_1=1$) での F 相と SF 相との間の相境界線は, 近似的に $J_2=J_3$ で与えられる. このことは, $J_2=J_3=0$ の近傍で縮退のある摂動計算を行うことによって, 容易に理解できる [3]. 基底状態相図に対する計算結果を石井等の実験結果 [1] と比較することにより, $\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ における交換相互作用の値が, $0.7 \lesssim J_2/J_1 \lesssim 0.9$, $0.45 \lesssim J_3/J_1 \lesssim 0.65$ の領域にあることが予想される [3].

我々は、歪んだダイヤモンド型 $S=1/2$ スピン鎖の基底状態磁化曲線の計算も行った [3, 11]. 得られた磁化曲線には, J_1, J_2, J_3 の広い範囲で出現する 1/3-プラトーの他, ある限られた J_1, J_2, J_3 の領域では, 2/3-プラトーが出現する. この 2/3-プラトー状態もハミルトニアン \mathcal{H} の並進対称性が自発的に破れた状態である.

本研究の一部は, 東北大学大型計算機センターのスーパーコンピュータを利用して, 同センターとの共同研究でなされた. スーパーコンピュータによる具体的な計算内容は, プログラムパッケージ KOBEPACK/S [9] を用いた, 最大約 300 万次元の行列の数値的対角化である. 本研究で対象とした系は実質上二種類のパラメータを含んでおり, 研究の遂行には数多くの行列の対角化が必要であった.

参考文献

- [1] M. Ishii, H. Tanaka, M. Hori, Y. Uekusa, Y. Ohashi, K. Tatani, Y. Narumi and K. Kindo: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 340.
- [2] K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi and M. Kaburagi: J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 10485.
- [3] T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi and M. Kaburagi: Supplement A to J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 69 (2000), in press.
- [4] E. Lieb and D. Mattis: J. Math. Phys. **3** (1962) 749.
- [5] K. Okamoto and A. Kitazawa: J. Phys. A: Math. Gen. **32** (1999) 4601, and references therein.
- [6] K. Takano, K. Kubo and H. Sakamoto: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6405.
- [7] K. Okamoto and K. Nomura: Phys. Lett. A **169** (1992) 433.
- [8] M. Oshikawa, M. Yamanaka and I. Affleck: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1084.
- [9] KOBEPACK/S は, 著者の一人である鐙木が中心となって開発した, 任意の大きさのスピンからなる量子スピン系のハミルトニアンを数値的に対角化するためのプログラムパッケージであり, 一般に公開されている. そこで用いられている, ランチョス法を効率良く働かせるためのアルゴリズム ‘subspace coding method (部分空間コーディング法)’ については, M. Kaburagi, T. Tonegawa and T. Nishino: *Computational Approaches in Condensed Matter Physics*, Springer Proc. Phys., ed. S. Miyashita, M. Imada and H. Takayama (Springer, Berlin, 1992) p. 179 を参照されたい. なお我々は, KOBEPACK/S の他, 二種類以上の大きさのスピンが混ざった量子スピン系を取り扱うことの出来るパッケージ KOBEPACK/M も開発している.
- [10] K. Okamoto and K. Nomura: Phys. Lett. A **169** (1992) 433; K. Nomura and K. Okamoto: J. Phys. A: Math. Gen. **27** (1994) 5773; K. Nomura: J. Phys. A: Math. Gen. **28** (1995) 5451.
- [11] T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara, Y. Takahashi and M. Kaburagi: J. Phys. Chem. Solids, in press.